

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-188087

(43)Date of publication of application : 25.07.1995

(51)Int.Cl. C07C 43/178  
 B01F 17/10  
 B01F 17/42  
 C08G 65/28  
 C08L 71/02  
 C11D 1/72

(21)Application number : 06-292619

(71)Applicant : AIR PROD AND CHEM INC

(22)Date of filing : 28.11.1994

(72)Inventor : MEDINA STEVEN WAYNE

(30)Priority

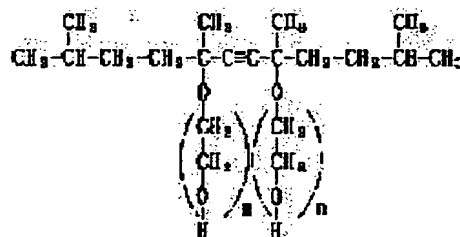
Priority number : 93 158672 Priority date : 29.11.1993 Priority country : US

## (54) ETHOXYLATED ACETYLENIC GLYCOL HAVING LOW DYNAMIC SURFACE TENSION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ethoxylated acetylenic glycol composition having a specific structure which is low in dynamic surface tension and useful in water borne coating materials, surfactants or the like.

CONSTITUTION: A desired ethoxylated acetylenic glycol composition is represented by the formula (wherein (m) and (n) are each an integer; and m+n is 2-50). Further, it is suitable to mix this composition with a surfactant selected from the group consisting of ethoxylated derivatives of 5-12C alkylphenols and dioctyl sodium sulfosuccinate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.01.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than dismissal the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application] 19.05.1998

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-188087

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 43/178		D 7419-4H		
B 0 1 F 17/10				
17/42				
C 0 8 G 65/28	N Q P			
C 0 8 L 71/02	L Q E			

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全5頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-292619

(22) 出願日 平成6年(1994)11月28日

(31) 優先権主張番号 1 5 8 6 7 2

(32) 優先日 1993年11月29日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591035368

エアー・プロダクツ・アンド・ケミカル  
ス・インコーポレーテッド  
AIR PRODUCTS AND CH  
EMICALS INCORPORATE  
D

アメリカ合衆国、18195-1501、ペンシル  
バニア州、アレントアウン、ハミルトン、ブ  
ールバード、7201

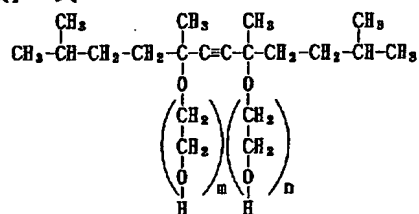
(72) 発明者 ステイブン・ウエイン・メディーナ  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州18069、  
オーアフイールド、アームストロングスト  
リート5957

(74) 代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

(54) 【発明の名称】 動的表面張力の低いエトキシ化アセチレングリコール

(57) 【要約】

【構成】 式



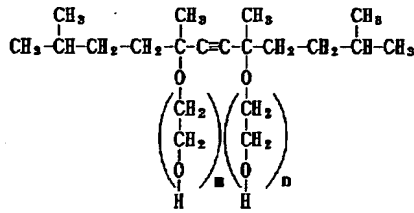
(式中、mおよびnは整数であり、これらの合計は4～12である) によって表わされるエトキシ化アセチレングリコール組成物に関する。

【効果】 このエトキシ化アセチレングリコール類は、単独であるいは他の界面活性剤と混合して水性コーティングで使用するための界面活性剤として優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式

【化1】



(式中、mおよびnは整数であり、これらの合計は2〜50である)を有するエトキシ化アセチレングリコール組成物。

【請求項2】 mとnとの合計が3〜10である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 mとnとの合計が4〜7である請求項1記載の組成物。

【請求項4】 エトキシ化アセチレングリコール組成物を、C<sub>3</sub>〜C<sub>12</sub>アルキルフェノールのエトキシ化誘導体およびジオクチルナトリウムスルホサクシネートからなる群から選択される界面活性剤と混合する請求項1記載の組成物。

【請求項5】 エトキシ化アセチレングリコール組成物をC<sub>3</sub>〜C<sub>12</sub>アルキルフェノールとC<sub>3</sub>〜C<sub>12</sub>アルキルフェノール10〜50重量部につきエトキシ化アセチレングリコール組成物50〜90重量部の重量比で混合する請求項4記載の組成物。

【請求項6】 エトキシ化アセチレングリコール組成物をジオクチルスルホサクシネートとジオクチルナトリウムスルホサクシネート10〜50重量部につきエトキシ化アセチレングリコール50〜90重量部の重量比で混合する請求項4記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】本発明は水性コーティング系のための界面活性剤として好適なエトキシ化アセチレングリコールに関する。

【0002】

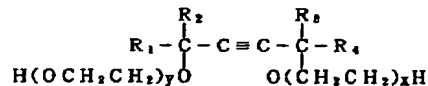
【発明の背景】水性コーティングおよびインキ工業界においては、基体を湿潤化するための優れた表面張力低下能を付与する界面活性剤を必要としている。系が静的状態にある時には、平衡表面張力の性能が重要である。最終使用者もまた、例えばコーティングを吹付使用したりまたはインキを印刷する時、高速度使用下で湿潤を与える界面活性剤の能力の指標である良好な動的性能を有する界面活性剤を必要としている。

【0003】アルキルアリアルエトキシレートまたはアルコールエトキシレートおよびエチレンオキサイド(E O)−プロピレンオキサイド(P O)コポリマーのよう

を有するが、一般に動的表面張力の低下の点で劣るという特徴がある。これとは対照的に、ナトリウムアルキルスルホサクシネートのような或る種の陰イオン界面活性剤は良好な動的成果をあげるが、発泡性が極めて高くまた、仕上がったコーティングが水に敏感な性質を有する。

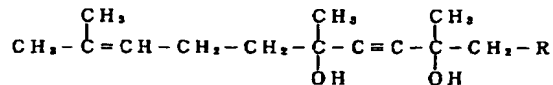
【0004】2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールおよびそのエトキシレートのようなアセチレングリコールをベースとする界面活性剤は、平衡表面張力と動的表面張力の低下能とが良くバランスがとれており、在来非イオンおよび陰イオン界面活性剤のマイナスの特徴をほとんど有していないことが知られている。しかしながらこれらの分子は、汚れた表面または表面エネルギーの低い基体を湿潤するのに必要な極めて大きい表面張力の低下を与えないであろう。このような場合、最終使用者は、シリコンまたはフルオロ炭素をベースとする界面活性剤を必要とするであろうが、この界面活性剤は高価であり、発泡性で、動的性能は劣り、またしばしば付着の問題を起す。以下の特許および文献は界面活性剤としての種々のアセチレンアルコールおよびそのエトキシレートについて記載している。

【0005】U.S.3,268,593明細書は構造式【化2】



(式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>4</sub>は炭素原子3〜10個を有するアルキル基であり、またR<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>はメチルまたはエチルであり、そしてxおよびyは合計で3〜60である)によって表わされる第3アセチレンアルコールのエチレンオキサイド付加物を開示している。特定のエチレンオキサイド付加物には、3-メチル-1-ノニ-3-オール、7-10-ジメチル-8-ヘキサデシン-7,10-ジオール、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールおよび4,7-ジメチル-5-デシン-4,7-ジオールの各エチレンオキサイド付加物が包含されている。エチレンオキサイド付加物は3〜20単位の範囲のものが好ましい。この特許権者は、これらのエチレンオキサイド付加物が顕著な湿潤特性を有した疎水性鎖中にアセチレン結合が存在するため水溶性が増しそして界面活性が向上することを指摘している。オキシエチレン鎖結合が増えるにつれ、清浄性および発泡量が増大し、またポリオキシエチレン鎖長が長くなるにつれ湿潤時間が減少する。

【0006】U.S.4,117,249明細書は構造式【化3】



(式中、Rは水素またはアルケニル基である)によって

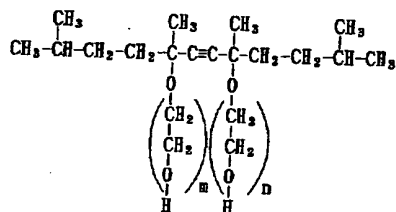
表わされるアセチレングリコールを開示している。アセチレングリコールは界面活性剤としての効用のあることが認められており、また湿潤剤、分散剤、非イオン発泡防止剤および粘度安定剤として使用できる。

【0007】Journal of Coatings Technology (1992年) 所載のSchwartzの論文「The importance of Low Dynamic Surface Tension in Waterborne Coatings」には、水性コーティング中での表面張力特性に関する議論とこのようなコーティング中での動的表面張力に関する議論とが収められている。平衡表面張力および動的表面張力は、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物、例えば、エチレンオキサイド単位の数が約1.3～30である2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールの4,7-エチレンオキサイド3.5モルの付加物、およびアセチレングリコールそのものそして他の芳香族および脂肪族アルコール例えばノニルフェノールおよびラウリルアルコールのエチレンオキサイド付加物を含めてのいくつかの界面活性剤について評価している。蒸留水中の0.1%濃度で、動的表面張力は約32ダイン/センチメートルという低さから72ダイ

ン/センチメートルという高さにわたっている。

【0008】  
【発明の概要】本発明はエトキシ化2,5,8,11-テトラメチル-6-ドデシン-5,8-ジオールに関する。エトキシ化アセチレングリコールは式

【化4】



(式中、mおよびnは整数であり、またこれらの合計は2～50、好ましくは4～10である)によって表わされる。

【0009】本発明のエトキシ化アセチレングリコールは顕著な利点を有しており、この利点には優れた耐水性を有する、水性コーティングおよびインキが処方できること；汚れた表面や低エネルギー表面を含む基体表面に非常によく湿潤しつつ各種の基体に使用しうる、水性コーティングおよびインキを製造できること；オレンジピールおよび流動性/均展性の不足のようなコーティングまたは印刷上の欠陥を低減できること；揮発性有機物の含有率が低い、水性コーティングおよびインキを製造することにより本界面活性剤を環境的に適合するものにできること、および高速で使用できるコーティングおよびインキ組成物を処方できることが含まれる。

【0010】

【発明の詳述】本発明の界面活性剤は2,5,8,11-

テトラメチル-6-ドデシン-5,8-ジオールのエトキシレートである。このエトキシレートは水性系の表面張力を低下する能力を有するため、コーティングおよびインキ処方物を処方するのに広く応用される。アセチレングリコール1モルあたりのエトキシレートのモル数は2～50、好ましくは3～10そして最も好ましくは4～7である。エトキシレートのモル数がこの範囲の下限より低い範囲にある場合、そしてエトキシレートがこの範囲の上限より高い範囲にある場合、水性系の特性は悪化するであろう。

【0011】エトキシレートは各種の基体に適用することができ、これら基体には金属、有機物（例えば油）で汚染された表面、プラスチック、複合物、木材、ガラス、セラミックスおよび印刷するかあるいは保護/装飾用コーティングを必要とするその他の基体がある。このエトキシレートは別な界面活性剤、例えばジオクチルナトリウムスルホサクシネートおよびエトキシ化アルコール例えばエトキシ化C<sub>8</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェノールおよび高級（8～16）アルカノールと併用されてよい。界面活性剤の使用水準は典型的には慣用の界面活性剤10～50部につきエトキシ化アセチレングリコール50～90部である。エトキシ化アセチレングリコールを添加することのできる水をベースとするコーティングおよびインキの代表的処方物は以下のとおりである。

【0012】典型的な水をベースとするコーティング処方物

0～50重量% 顔料分散剤/磨砕樹脂

0～80重量% 着色用顔料/増量用顔料/腐蝕防止用顔料(他のタイプの顔料)

5～99.9重量% 水性樹脂/水分散性樹脂/水溶性樹脂

0～30重量% 滑動添加剤/抗菌処理助剤/消泡剤

0～50重量% 合着用溶媒または他の溶媒

0.01～10重量% 界面活性剤/湿潤剤/流動および均展剤

【0013】典型的な水をベースとするコーティング処方物

0～50重量% 顔料分散剤/グラインド樹脂

0～80重量% 着色用顔料/増量用顔料(他のタイプの顔料)

5～99.9重量% 水性樹脂/水分散性樹脂/水溶性樹脂

0～30重量% 滑動添加剤/抗菌処理助剤/消泡剤

0～50重量% 合着用溶媒または他の溶媒

0.01～10重量% 界面活性剤/湿潤剤/流動および均展剤

【0014】本発明のエトキシ化誘導体は、これの同族体および類縁体である対応するエトキシ化第3アセチレングリコールを製造するのに用いるのと似た方法で製造することができる。一般にこの方法は、水酸化カリウムの存在下で脂肪族ケトンにアセチレンと反応させ、

引続いて予め選定したモル水準のエチレンオキサイドと反応させることを含む。テトラメチルデシンジオールエトキシレートと顕著な表面張力の低下性能および他の特性を以下の実施例において例示する。

#### 【0015】実施例1

##### 界面活性剤系の比較評価

平衡表面張力および動的表面張力に対する種々な界面活性剤の効果を測定するために一連の水性系を用意した。\*

6  
\* 活性界面活性剤を0.1%含有する水性系を評価した。エトキシ化アセチレングリコールを調製するために、エチレンオキサイドをグリコールベースの界面活性剤と反応させた。エチレンオキサイドのモル数は、ベースのグリコール1モルあたり反応されるエチレンオキサイドのモル数を表わす。結果は以下のとおりである。

【0016】

【表1】

グリコールベース の界面活性剤	グリコール1モル あたりのエチレン オキサイドのモル数	水中の0.1重量% における表面張力 (ダイン/cm)	
		平 衡	動 的
104*	1.3	32.0	35.1
104	3.5	34.0	37.3
104	10.0	43.1	46.0
104	30.0	48.2	50.2
124**	4.0	26.7	31.2
124	6.0	26.6	29.8
124	10.0	29.6	32.7

\* 104はSurfynolの商標名で販売の2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールを示す。

\*\*124は2,5,8,11-テトラメチル-6-ドデシン-5,8-ジオールを示す。

【0017】上記を比較検討すると、エチレンオキサイド水準が特に約6モル（5～7モル）であるエトキシ化ドデシンジオール界面活性剤の湿潤能力が、エトキシ化アセチレングリコールをベースとする高性能の他の界面活性剤よりも優れていることが確かめられる。2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールのエトキシレートとは対照的に、2,5,8,11-テトラメチル-6-ドデシン-5,8-ジオール界面活性剤はより低いエトキシレート水準において著しくより低い平衡表面張力と動的表面張力とを与えた。

※

#### ※【0018】実施例2

他の界面活性剤組成物を含む場合の界面活性の有効性を測定するために、2,5,8,11-テトラメチル-6-ドデシン-5,8-ジオールのエトキシ化誘導体を他の慣用の界面活性剤と混合した。これにはノニルフェノール、アセチレングリコールおよびジオクチルナトリウムスルホサクシネート（DOSS）のエトキシ化誘導体が含まれる。結果を表2に示す。

【0019】

【表2】

グリコールベース の界面活性剤	割 合 (重量部)	グリコール1モル あたりのエチレン オキサイドのモル数	水中の0.1重量% における表面張力 (ダイン/cm)	
			平 衡	動 的
124/CO-730*	75/25	6	25.5	30.2
124/DOSS	75/25	6	24.9	27.7
124/Surfynol 420*	90/10	6	24.4	27.3
124/CO-730	75/25	4	25.4	30.7
124/DOSS	75/25	4	25.5	31.7

(a) ノニルフェノールエトキシレート

(b) Surfynol 420は2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールの1.3モルエトキシレートを示す。

【0020】上記の結果は、2,5,8,11-テトラメチル-6-ドデシン-5,8-ジオールのエトキシ化誘導体を慣用の界面活性剤と組み合わせることにより好ま

しい界面活性特性を得ることができることを示している。上記の結果から、エトキシ化誘導体単独の場合に比べて、混合物の場合はかなり低い平衡表面張力と動的

(5)

特開平7-188087

7

8

表面張力が得られたことからみて、ある相乗作用がある\* \*ことを示しているように思われる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C11D 1/72

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所